

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 7月17日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-208321

[ST.10/C]:

[JP2002-208321]

出 願 人
Applicant(s):

日本特殊陶業株式会社

2003年 6月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎

出証番号 出証特2003-3043627

【書類名】 特許願

【整理番号】 PK621NGK

【提出日】 平成14年 7月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K 1/03
H05K 1/09

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊
陶業株式会社内

【氏名】 墨 泰志

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊
陶業株式会社内

【氏名】 水谷 秀俊

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊
陶業株式会社内

【氏名】 佐藤 学

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082500

【弁理士】

【氏名又は名称】 足立 勉

【電話番号】 052-231-7835

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007102

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銅ペースト及びそれを用いた配線基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅粉末と、有機ビヒクルと、平均粒径 1 0 0 n m 以下であって焼結によってガラス化しないセラミック粒子、とを含有することを特徴とする銅ペースト。

【請求項 2】 前記銅ペーストに、ガラス質のセラミック粒子又は焼結によってガラス化するセラミック粒子を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の銅ペースト。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の銅ペーストをセラミックグリーンシートに塗布して焼成し、平均粒径 2 μ m 以下の無機物が厚み内に分散された導体層を形成したことを特徴とする配線基板。

【請求項 4】 前記配線基板は、前記導体層表面にメッキ処理を行ったことを特徴とする請求項 3 に記載の配線基板。

【請求項 5】 導体層の内部に、平均粒径 2 μ m 以下の無機物が分散されていることを特徴とする配線基板。

【請求項 6】 前記配線基板は、前記導体層表面にメッキ処理を行ったことを特徴とする請求項 5 に記載の配線基板。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配線基板上に回路を形成するために、セラミックグリーンシート上に印刷して同時焼成される銅ペースト、及びそれを用いた配線基板に関するものであり、特に高周波回路を形成するために用いられ、伝送損失が少なく高密度な実装ができる銅ペースト、及びそれを用いた配線基板に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、配線基板は、情報通信の高速化に伴い、G H z 帯以上の高周波領域で使用され、伝送損失の低減が要求されている。このため、配線基板は、比較的低い

誘電率をもつセラミック基板上に、導体抵抗が少なく低融点金属である銀や銅等から成る導体層が形成されている。導体層は、回路の高密度化が進むにしたがい、マイグレーションの防止を図るために銅が用いられるようになった。導体層として銅が印刷されたセラミック基板は、銅の酸化の抑制しつつ伝送損失の低い配線基板を得るために湿潤窒素雰囲気中（水蒸気と窒素ガスの混合雰囲気中）で焼成が行われる。

【0 0 0 3】

配線基板は、一般に、セラミック原料粉末と有機バインダー、溶媒等を用いて調製したスラリーをドクターブレード法等のシート成形でセラミックグリーンシートを成形し、このセラミックグリーンシート上に、銅ペーストを用いて配線パターン印刷して乾燥させ、次いで、このセラミックグリーンシートを、水蒸気と窒素ガスの混合雰囲気中において、数百℃の温度で脱バインダーを行って銅ペースト及びセラミックグリーンシートに含有される有機成分を除去し、焼成することにより作製される。

【0 0 0 4】

配線基板は、焼成工程において銅とセラミック基板との焼結温度及び焼結する時間が異なる、つまり焼成収縮のタイミングが異なるので、焼成によって反りやうねりが発生しやすく、これを改善するために、ガラスフリットを添加した銅ペーストが用いられている。

【0 0 0 5】

しかし、一般にガラスフリットを銅ペーストに含有させると、導体層の表面にガラスが浮き出るため、メッキ処理が困難になるので、セラミック基板の反りやうねりを抑制しつつ導体層のメッキ性を改善するために、特開平10－95686号公報で開示された銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板、及び特開平8－148783号公報で開示された銅ペースト及び多層配線基板の製造方法などが知られている。

【0 0 0 6】

特開平10－95686号公報に記載された銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板は、銅ペースト中にガラスを添加する代わりに、

特定の無機物を添加した銅ペーストを導体層として用い、ガラスセラミック磁器からなる基板と同時焼成したものであり、銅ペースト中に特定の無機物を添加することにより銅の収縮開始温度とセラミック磁器の収縮開始温度とを近づけて、焼成後の基板の反りやうねりを低減しようとするものである。

【 0 0 0 7 】

一方、特開平 8 - 1 4 8 7 8 3 号公報で開示された銅ペースト及び多層配線基板の製造方法は、非結晶性の $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO}$ (RO ; アルカリ土類金属酸化物) 系ガラス粉末を 1 ~ 4 . 5 体積部含有させた銅ペーストをセラミックグリーンシート上に印刷して焼成したものであり、極少量のガラス粉末の添加により、メッキ処理性、半田濡れ性を損なうことが無く、導体層の接着強度が高く、導体抵抗の低い多層配線基板を得ようとするものである。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年、配線基板の小型化、高密度化、回路信号の高周波化が進み微細な配線パターン上にメッキ処理が要求されるので、導体層の表面は、更なるガラス浮きの低減が求められている。

【 0 0 0 9 】

特開平 1 0 - 9 5 6 8 6 号公報に記載された銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板によれば、セラミック磁器にガラスが含まれているため、このガラスが導体層の表面に浮き上がってくるので微細な配線パターンに高精度のメッキをするためには不十分であるという問題点がある。

【 0 0 1 0 】

また、特開平 8 - 1 4 8 7 8 3 号公報で開示された銅ペースト及び多層配線基板の製造方法によれば、銅ペーストに少量ではあるがガラスが添加されているため、焼成により導体層の表面にガラスが浮き出し、微細な配線パターンに高精度のメッキをするためには不十分であるという問題点がある。

【 0 0 1 1 】

本発明は、前記問題点を解決するもので、導体層に銅を用いた配線基板において、導体層の表面へのガラスの浮き出しに起因するメッキ不良の発生を抑制した

銅ペーストとそれを用いた配線基板を提供することを目的とするものである。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

かかる目的を達成するためになされた請求項 1 に記載の発明は、銅粉末と、有機ビヒクルと、平均粒径 1 0 0 n m 以下であって焼結によってガラス化しないセラミック粒子とを含有することを特徴とする銅ペーストである。

【 0 0 1 3 】

請求項 1 に記載の銅ペーストは、平均粒径 1 0 0 n m 以下であって焼結によってガラス化しないセラミック粒子を含有しているので、この銅ペーストをセラミックグリーンシートに塗布して焼成することにより、表面にガラスの浮き出しが抑制された導体層が形成され、うねりや反りが少なく、配線パターンに欠陥の少ないメッキ皮膜が形成できる配線基板を得ることができるという作用効果が得られる。

【 0 0 1 4 】

一般に、導体層となる銅は、銅ペースト中に含有したガラス化する成分や、セラミックグリーンシート中に含有し焼成により銅に拡散したガラス成分等により焼結性が向上し、配線基板に緻密で低抵抗な導体層が形成されるものと考えられる。そして、銅が緻密化するに従い、上記ガラス成分は導体層の表面に浮き出てメッキ性を劣化させるものと考えられる。

【 0 0 1 5 】

ところが、本発明の銅ペーストによれば、銅ペーストに含有された焼結によってガラス化しないセラミック粒子が、ガラスのような流動性を持たないので、焼成工程で銅が焼結する過程においてセラミック粒子が導体層中に均一に分散し導体層の表面に浮き出すことが無い。つまり、導体層はメッキ性に優れたものになる。

【 0 0 1 6 】

また、セラミック粒子の平均粒径は、1 0 0 n m 以下なので、仮にこのセラミック粒子が、導体層の表面に近接あるいは露出したとしても、導体層のメッキ性を損なうことがない。

本発明の焼結によってガラス化しないセラミック粒子とは、結晶性セラミックスであり、かつ、セラミックグリーンシートや銅ペーストに含まれる添加剤と反応してガラス化しないものをいう。

【0017】

前記ガラス化しないセラミック粉末は、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 CeO_2 、ムライトのうち少なくとも1種類を含むものから選択されるが、具体的には、セラミックグリーンシートや銅ペーストに含まれる添加剤と反応しないように個別に留意して、適宜材質を選択する。特に TiO_2 は配線基板のうねり量を低減できて導体層の密着強度も一層向上するので好ましい。

【0018】

前記セラミック粒子の平均粒径は、100nmを越えると焼成後の配線基板にうねりが大きくなったり、導体層のメッキ性が劣化したりするので、100nm以下が好ましく、更に50nm以下が好ましい。

また、セラミック粒子の添加量は、銅粉末100質量部に対して、0.1質量部より少ないと導体層のメッキ性が劣化し、5質量部よりも多いと銅の焼結性が劣化して導体抵抗が大きくなるので0.1～1.0質量部の範囲が好ましく、更に、0.1～1.0質量部の範囲が好ましい。

【0019】

また、銅粉末の平均粒径が0.5μmより小さいと銅の焼結開始温度が低くなりすぎて配線基板に反りやうねりが発生することがあり、銅粉末の平均粒径が10μmより大きいと、配線基板に微細な配線パターンを形成することが困難になるので、銅粉末の平均粒径が0.5μm～10μmの範囲が好ましく、更に2～5μm若しくは1～7μmが好ましい。このとき、銅粉末の形状は、略球状、樹枝状、フレーク状等のいずれでも使用できる。

【0020】

有機ビヒクルは、有機高分子を有機溶剤に溶解させたもので有り、この有機高分子は、エチルセルロース、アクリル樹脂、ポリメチルスチレン、ブチラール樹脂、アルキッド樹脂、ポリアルキレンカーボネート等の少なくともいずれか一つを用いるが、特に、焼成において分解性を向上させて緻密で低抵抗の導体層を得

るために、アクリル樹脂が好ましく、更には、ポリー n - ブチルメタクリレート、ポリー 2 - エチルヘキシルメタクリレートが好ましい。

【 0 0 2 1 】

有機溶剤は、テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトール等の高沸点溶剤を使用することが好ましい。

尚、本発明の銅ペーストは、ジブチルフタレート等の可塑剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤等の成分が含有されていてもよい。

【 0 0 2 2 】

次に、請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 における銅ペーストに、ガラス質のセラミック粒子又は焼結してガラス化するセラミック粒子を含有することを特徴とする銅ペーストである。

請求項 2 に記載の発明によれば、ガラス化するセラミック粒子とガラス化しないセラミック粒子とを共に含有させているので、焼成によってガラス化するセラミック粒子によりガラスが形成されても、ガラス化しないセラミック粒子によりガラスの浮き出しが抑制され、ガラスの導体層表面への浮き出しが抑制されて、メッキ性に優れた導体層を得ることができる。また、ガラス化するセラミック粒子が含有されているので、反りやうねりの少ない配線基板を得ることができるという作用効果が得られる。

【 0 0 2 3 】

本発明のガラス質のセラミック粒子とは、アモルファス SiO_2 やガラスフリットなどである。

また、本発明の焼結してガラス化するセラミック粒子とは、焼成によりセラミックグリーンシート中に含まれるガラス内に溶解込むものであり、例えば、結晶性 SiO_2 、 B_2O_3 などのガラス形成酸化物、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O などのアルカリ金属やアルカリ土類金属である。

【 0 0 2 4 】

特に、 SiO_2 は少量の添加によってうねりを抑制でき、導体層表面にガラス浮きが少ないので好ましい。この SiO_2 の平均粒径は、 100nm を越えると配線基板にうねりが発生し易くなるので 100nm 以下が好ましく更には 30nm

m以下若しくは50nm以下が好ましい。SiO₂の表面は、疎水処理をしたものは有機成分の分解性が悪いので親水性のものが好ましい。

【0025】

また、SiO₂の添加量は、銅粉末100質量部に対して、0.1質量部より少ないと配線基板にうねりが発生し易く、5質量部よりも多いと導体層表面にガラスの浮き出しが多くなりメッキ性が劣化するので0.1～5.0質量部の範囲が好ましく、更に、0.2～2.0質量部の範囲が好ましい。

【0026】

次に、請求項3に記載の発明は、請求項1又は請求項2に記載の銅ペーストを導体層としてセラミックグリーンシートに塗布して焼成し、平均粒径2μm以下の無機物が厚み内に分散された導体層を形成したことを特徴とする配線基板である。ここで無機物とは、請求項1に記載の焼結によってガラス化しないセラミック粒子や、絶縁層より拡散した無機成分、請求項2に記載のガラス質のセラミック粒子又は焼結してガラス化するセラミック粒子、およびそれらの集合体のことである。

【0027】

請求項3に記載の配線基板によれば、導体層内に平均粒径2μm以下の無機物が分散されているので、配線基板のうねりを低減でき、且つ、導体層の表面に無機物が浮き出ることがないので良好なメッキ処理を行うことができるという作用効果が得られる。

【0028】

また、本発明の配線基板は、導体層内に平均粒径2μm以下の無機物が分散されているので、導体層が緻密に焼結され、比抵抗値が $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となり、10GHz帯以上の高周波信号を伝送する配線基板において伝送損失を低減できるという作用効果が得られる。

【0029】

次に、請求項4に記載の発明は、請求項3に記載の配線基板の導体層表面にメッキ処理を行ったことを特徴とする。

請求項4に記載の配線基板によれば、微細な配線パターンをメッキして得られ

、且つ、低抵抗で表面粗さが少ない配線パターンが形成できるので、特に高周波回路を形成するためのストリップライン（特にマイクロ波ストリップライン）を形成すると伝送信号の損失が少なく信頼性の高いものになるという作用効果が得られる。例えば、導体層の幅が $100\mu\text{m}$ 以下、更には $50\mu\text{m}$ 以下もしくは $70\mu\text{m}$ 以下であっても良好なメッキ皮膜が得られる。

【 0 0 3 0 】

本発明のメッキ処理とは、導体層に、例えば Ni メッキして更にその上面に Au メッキしたものや、その他、 Cu メッキなど低抵抗な金属種を用いた金属メッキをいう。

次に、請求項 5 に記載の発明は、導体層の内部に、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の無機物が分散されていることを特徴とする配線基板である。

【 0 0 3 1 】

請求項 5 に記載の配線基板によれば、導体層内に平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の無機物が分散されているので、配線基板のうねりを低減でき、且つ、導体層の表面に無機物が浮き出ることがないので良好なメッキ処理を行うことができるという作用効果が得られる。

【 0 0 3 2 】

また、本発明の配線基板は、導体層内に平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の無機物が分散されているので、導体層が緻密に焼結され、比抵抗値が $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となり、 10GHz 帯以上の高周波信号を伝送する配線基板において伝送損失を低減できるという作用効果が得られる。

【 0 0 3 3 】

次に、請求項 6 に記載の発明は、請求項 5 に記載の配線基板の導体層表面にメッキ処理を行ったことを特徴とする。

請求項 6 に記載の配線基板によれば、微細な配線パターンをメッキして得られ、且つ、低抵抗で表面粗さが少ない配線パターンが形成できるので、特に高周波回路を形成するためのストリップライン（特にマイクロ波ストリップライン）を形成すると伝送信号の損失が少なく信頼性の高いものになるという作用効果が得られる。例えば、導体層の幅が $100\mu\text{m}$ 以下、更には $50\mu\text{m}$ 以下もしくは

7 0 μ m以下であっても良好なメッキ皮膜が得られる。

【 0 0 3 4 】

本発明のメッキ処理とは、導体層に、例えばN iメッキして更にその上面にA uメッキしたものや、その他、C uメッキなど低抵抗な金属種を用いた金属メッキをいう。

【 0 0 3 5 】

【発明の実施の形態】

(実施の形態 1)

以下に、一実施の形態を用いて本発明の請求項 1 から請求項 4 に記載の発明について説明する。

【 0 0 3 6 】

①セラミックグリーンシートの作製

まず、S i O₂が 6 8 . 3 質量部、B₂O₃が 2 4 . 1 質量部、A l₂O₃が 5 . 7 質量部、C a Oが 6 . 9 質量部の組成を有するガラス粉末 5 0 質量部と、アルミナフィラー 5 0 質量部とを混合させて、平均粒径 2 . 5 μ mのアルミナとガラスの混合粉末を作製した。

【 0 0 3 7 】

次いで、アルミナとガラスの混合粉末 1 0 0 質量部に対して、アクリル樹脂から成るバインダーを 2 0 質量部とフタル酸ジブチルから成る可塑剤 1 0 質量部、適量のトルエン・M E K混合溶媒とを加えスラリーを作製した。

次いで、前記スラリーを用いてドクターブレード法等のシート成形により厚さ 2 5 0 μ mのセラミックグリーンシートを成形した。このセラミックグリーンシートは、比較的低温（ここでは、1 0 0 0℃をいう）で焼成できる低温焼成用のセラミックグリーンシートである。

【 0 0 3 8 】

②銅ペーストの作製

次いで、平均粒径 5 μ mの銅粉末 1 0 0 質量部に対して、ビヒクルを 2 5 質量部と（表 1）に示す添加剤とを加えて 3 本ロールミルで混合して銅ペーストを作製した。尚、ビヒクルはテルピネオール 7 0 質量部にポリイソブチルメタクリレ

ート 3 0 質量部を溶解して調整した。

【 0 0 3 9 】

【表 1】

	銅ペーストの組成					うねりの 評価 (mm)	メッキ性の評価	
	第1の添加剤			第2の添加剤			試験片 A	試験片 B
	材質	粒径 nm	添加量 質量部	材質	添加量 質量部			
実施例A	Al ₂ O ₃	13	1.0	なし	なし	+1.02	良好	良好
実施例B	TiO ₂	21	0.2	なし	なし	+1.50	良好	良好
実施例C	TiO ₂	21	0.5	なし	なし	+1.01	良好	良好
実施例D	TiO ₂	21	1.0	なし	なし	+0.64	良好	良好
実施例E	TiO ₂	21	2.0	なし	なし	+0.45	良好	良好
実施例F	TiO ₂	21	1.0	SiO ₂	0.2	+0.20	良好	良好
実施例G	TiO ₂	21	1.0	SiO ₂	0.5	+0.02	良好	良好
実施例H	TiO ₂	21	1.0	SiO ₂	1.0	-0.02	良好	良好
比較例A	なし	なし	なし	なし	なし	+2.07	良好	良好
比較例B	なし	なし	なし	ガラス	1.0	-0.06	不良	不良
比較例C	なし	なし	なし	SiO ₂	1.0	-0.01	良好	不良
比較例D	Al ₂ O ₃	300	1.0	なし	なし	+2.11	良好	良好
比較例E	Al ₂ O ₃	300	3.0	なし	なし	+1.61	良好	不良

【 0 0 4 0 】

（表 1）に示すように、本発明の実施例として実施例 A～H の組成を有する銅ペーストを作製するとともに、本発明の効果と比較するために比較例 A～E の組成を有する銅ペーストを作製した。

実施例 A は、銅粉末に平均粒径が 13 nm の Al_2O_3 を、1.0 質量部添加した銅ペーストである。

【 0 0 4 1 】

実施例 B、C、D、E は、銅粉末に平均粒径が 21 nm の TiO_2 を、0.5～2.0 質量部の範囲で変化させて添加した銅ペーストである。

実施例 F、G、H は、銅粉末に平均粒径が 21 nm の TiO_2 を 1.0 質量部添加し、更に SiO_2 を 0.2 ～ 1.0 質量部の範囲で変化させて添加した銅ペーストである。

【0042】

比較例 A ～ E において、比較例 A は、添加剤を添加しない銅ペーストであり、比較例 B は、ガラスを 1.0 質量部添加した銅ペースト、である。比較例 C は、 SiO_2 を 1.0 質量部添加した銅ペーストである。比較例 D、E、は、平均粒径が 300 nm の Al_2O_3 を、それぞれ 1.0 質量部、3.0 質量部添加した銅ペーストである。

【0043】

③配線基板の作製

次いで、前記のセラミックグリーンシートと銅ペーストを用いて、配線基板を作製した。

まず、セラミックグリーンシートを縦 50 mm × 横 60 mm の寸法に裁断してセラミックグリーンシート片を作製し、このセラミックグリーンシート片の略中央部に縦 15 mm × 横 15 mm × 厚さ 0.2 mm の寸法で銅ペーストを印刷し試験片 A を作製した。

【0044】

また、前記セラミックグリーンシート片の上面中央に、0.2 mm の幅で 57 mm の長さ、厚み 0.2 mm の寸法で銅ペーストを印刷し試験片 B を作製した。

次いで、前記試験片 A と試験片 B とを、水蒸気と窒素ガスの混合雰囲気を調製した炉内に曝し、850℃の温度下で放置し、銅ペースト及びセラミックグリーンシート中に含有する有機成分を脱脂し、続けて、1000℃に昇温して、2時間放置し、焼成を行って配線基板を作製した。

【0045】

次に、試験片 A を用いて作製した配線基板を用いてうねり量を測定した。うねり量は、配線基板中の銅ペーストの印刷されていない部分と銅ペーストの印刷された部分との最大となる凹凸量を測定し、配線基板の銅パターンのある面方向に凸の形状は+の符号で付与し、配線基板の銅パターンのない面方向に凸の形状は

一の符号を付与し、その結果を（表 1）に示した。

【 0 0 4 6 】

④メッキ性の評価

また、試験片 A と B の導体層の表面に、無電解メッキ法を用いて厚さ $4 \mu\text{m}$ の Ni メッキを行い、さらにその上面に無電解メッキ法を用いて厚さ $0.5 \mu\text{m}$ の Au メッキを行った。

【 0 0 4 7 】

次に、Au メッキの表面を拡大鏡により観察し、メッキの付いていない部分の有無を確認し、メッキの付着が、導体層の面積の 99 % 以上を満たすものをメッキ性が良好であるとし、99 % に満たないものを不良とし、その結果を（表 1）に表した。

【 0 0 4 8 】

表 1 に示すように、本発明の実施例 A ～ H は、配線基板のうねり量が $-0.01 \text{ mm} \sim +1.50 \text{ mm}$ の範囲であり、うねり量が小さく、メッキ性が良好な配線基板を得ることができた。

比較例 A と本発明の実施例 A ～ H とを比較すると、比較例 A は添加剤が添加されていないので、導体層のメッキ性は良好であるが、配線基板のうねり量が 2.07 mm と大きくなっていることが判る。

【 0 0 4 9 】

また、比較例 B は、添加剤としてガラスを添加することにより配線基板の反りが小さくなっているが、配線基板のメッキ性が劣っていることが判る。

また、比較例 D と本発明の実施例 A とを比較すると、比較例 D は、添加剤として粒径が大きい 300 nm の Al_2O_3 を添加した結果、配線基板のうねり量が 2.11 mm と大きくなっていることが判る。

【 0 0 5 0 】

また、比較例 E と本発明の実施例 A とを比較すると、比較例 E では、配線パターンのメッキ性が劣化しており、粒径の大きいセラミック粒子の添加量が多いと微細な配線パターンのメッキ性を劣化させることが判る。

また、本発明の実施例 A と実施例 D を比較すると、実施例 A の Al_2O_3 の添加

量と実施例Dの TiO_2 の添加量は1.0質量部であり等しいが、実施例Dのうねり量が一層小さくなっており、配線基板のうねり量を低減するために TiO_2 を添加することが好ましいことが判る。

【0051】

また、本発明の実施例Aと実施例F、G、Hとを比較すると、添加剤として TiO_2 を加え、更に SiO_2 を添加することにより配線基板のうねり量が一層低減できることがわかる。

(実施の形態2)

次いで、前記実施の形態1の、実施例Gの銅ペーストと比較例Eの銅ペーストとを用いて、それぞれ、セラミックグリーンシート上に導体パターンを印刷し、これらを複数枚積層して加圧し、グリーンシート積層体を作成した。

【0052】

次いで、グリーンシート積層体を水蒸気と窒素ガスの混合雰囲気を調製した炉内に曝し、850℃の温度下で放置して脱脂した後に、1000℃の温度下で2時間放置して焼成を行って配線基板を作成した。

次いで、この配線基板を切断して、切断面を研磨し、導体層の断面をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、拡大写真を取り図1、図2として表した。

【0053】

図1は、実施例Gの銅ペーストを用いた配線基板の断面写真図、図2は、比較例Eの銅ペーストを用いた配線基板の断面写真図である。

図1、図2において、1、2はセラミック磁器であり、T1、T2は導体層3、4の厚み範囲であり、 TiO_2 や SiO_2 などからなる無機物5、6が導体層3、4の内部に分散されている。

【0054】

本発明の実施例Gの銅ペーストによれば、図1に示すように、導体層3の厚み範囲T1内に無機物5が均一に分散（平均1.5μm間隔で分散されていた）されていることが判る。

また、導体層3とセラミック磁器1、2との界面において、セラミック磁器1、2と導体層3とが略平滑に密着しており、導体層3の中にセラミック磁器1、

2 がくい込むことがなく焼成されていることがわかる。

【 0 0 5 5 】

一方比較例 E の銅ペーストによれば、図 2 に示すように、導体層 4 の厚みの範囲 T 2 内に、数 μm にいたる比較的大きな無機物 6 が含まれており、導体層 4 とセラミック磁器 1、2 との界面において、導体層 4 にセラミック磁器 1、2 のくい込みが見られる。

【 0 0 5 6 】

また、比較例 E の銅ペーストを用いた配線基板は、表面に $5\mu\text{m}$ 程度の大きさの無機物が観察され、この無機物は導体層 4 の表面に多く連続し発現していた。

従って、本発明の実施例 G は比較例 E に較べると無機物 5 が導体層 3 の厚み T 1 内に均一に分散されているので、配線基板の表面に無機物の浮き出しが少なくメッキ性が優れていることがわかる。

【 0 0 5 7 】

また、導体層 3 の厚み範囲 T 1 内にセラミック磁器 1、2 がくいこむことなく平滑な導体層 3 が得られるので導体抵抗が低く、微細な配線パターンを形成できることが判る。

実施例 G の導体層 3 に分散した無機物を E P M A（電子線プローブ微量分析法）で分析したところ、銅ペースト中に予め添加した T i や S i のほかにセラミック磁器 2 のガラス成分である C a や A l が観察された。つまり、C a や A l 等のガラス成分は、無機物として導体層 3 中に均一に分散し導体層 3 の表面に浮き出すことが無いため、メッキ性の優れた導体層が得られた。また、導体層 3 の比抵抗を測定した結果、 $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、若しくは $2.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり良好な結果を得た。

【 0 0 5 8 】

（実施の形態 3）

次に、実施の形態 2 における実施例 G の配線基板を用い、この配線基板の上面の導体層に、無電解メッキ法を用いて厚さ $4\mu\text{m}$ の N i メッキを行い、さらにその上面に無電解メッキ法を用いて厚さ $0.5\mu\text{m}$ の A u メッキを行って微細な配線パターンを有する高周波回路用の配線基板を作製した。

【 0 0 5 9 】

得られた配線基板の表面を拡大鏡で観察した結果、微細な導体層上にもメッキが良好に付着していることがわかった。

前記の構成を有する本発明の実施の形態の銅ペーストと配線基板の作用効果を、以下に記載する。

【 0 0 6 0 】

本発明の実施の形態による銅ペーストは、セラミックグリーンシート上に印刷され焼成されると、表面にガラスの浮き出しが無い導体層が形成され、うねりや反りが少なく、微細な配線パターンにピンホール等の欠陥の無い良好なメッキ皮膜が形成できる。

【 0 0 6 1 】

また、本発明の実施の形態による銅ペーストによれば、低抵抗で表面粗さが少ない配線パターンが形成できるので、高周波回路を形成するためのストリップライン（特にマイクロ波ストリップライン）を形成すると伝送信号の損失が少なく信頼性の高い配線基板が得られる。

【 0 0 6 2 】

また、本発明の配線基板は、緻密に焼結された導体層によって比抵抗値が $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となっているため、10GHz帯以上の高周波信号を伝送する配線基板においても伝送損失を低減できる。

また、本発明による銅ペーストを用いた配線基板は、微細な導体層を形成でき、この微細な導体層の表面にピンホール等の欠陥の無い良好なメッキ皮膜が形成できるので、半導体を封入するパッケージに用いると好適である。

【 0 0 6 3 】

また、本発明の実施形態において、導体層を構成する銅の上面にNiをメッキし、さらにその上面にAuをメッキしたが、この銅の上面には低抵抗な金属種を用いた金属メッキを施してもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明が適用された実施形態の配線基板の切断面をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察した断面写真図である。

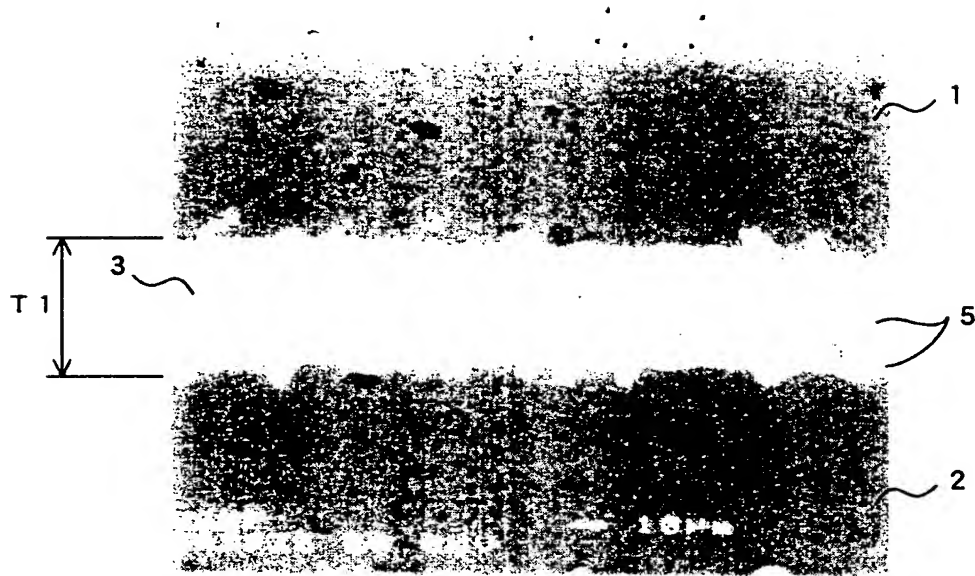
【図 2】 比較例の配線基板の切断面を S E M（走査型電子顕微鏡）で観察した断面写真図である。

【符号の説明】
・ - ・

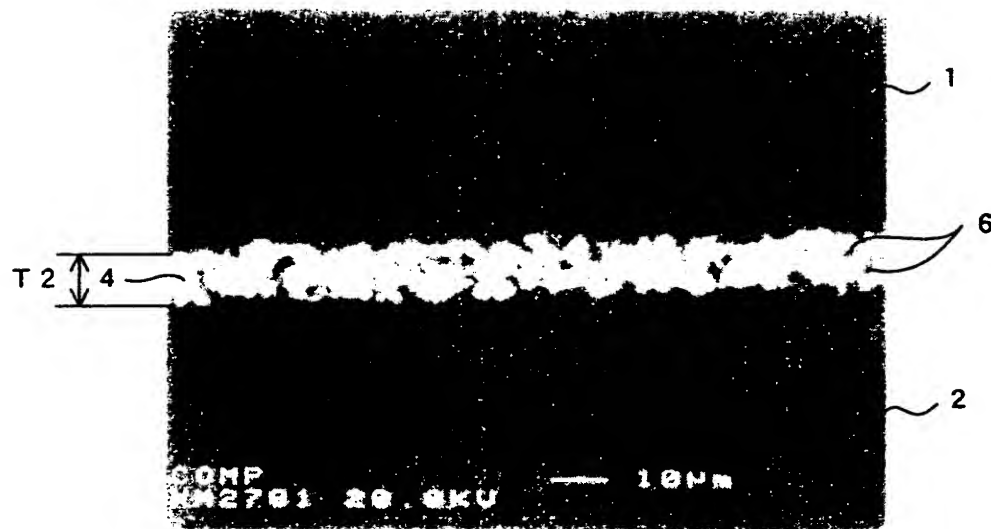
1, 2 …セラミック磁器、3, 4 …導体層、5, 6 …無機物

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導体層に銅を用いた配線基板において、導体層の表面にガラスの浮き出しがなく、微細な配線パターンに欠陥の無いメッキ皮膜が形成できる銅ペーストとそれを用いた配線基板を提供することを目的とする。

【解決手段】 銅粉末と、有機ビヒクルと、平均粒径 1 0 0 n m 以下であって焼結によってガラス化しないセラミック粒子とを含有する銅ペーストをセラミックグリーンシートに塗布して焼成し、平均粒径 2 μ m 以下の無機物が厚み内に分散された導体層を有する配線基板を得る。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000004547]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

氏 名 日本特殊陶業株式会社